

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Ottawa Hull K1A 0C9

(21)	(A1)	2,194,092
(22)		1996/12/27
(43)		1997/06/29

(51) Int.Cl. ⁶ C08J 7/04

(19) (CA) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN** (12)

(54) Composition de résine méthacrylique thermoplastique rigide et articles présentant une résistance améliorée aux agents fissurants, obtenus à partir de cette composition

(72) Heim, Philippe - France ;
Tordjeman, Philippe - France ;

(71) ATOHAAS HOLDING C.V. - Pays-Bas ;

(30) (FR) 95 15 631 1995/12/28

(57) 18 Revendications

Avis:

Cette demande représente ce qui a été déposé. Il est donc possible qu'elle contienne un mémoire descriptif incomplet.



Industrie
Canada

Industry
Canada

OPIC - CIPO 191

Canada

2194092

**"COMPOSITION DE RÉSINE MÉTHACRYLIQUE THERMOPLASTIQUE RIGIDE
ET ARTICLES PRÉSENTANT UNE RÉSISTANCE AMÉLIORÉE AUX AGENTS
FISSURANTS, OBTENUS À PARTIR DE CETTE COMPOSITION"**

ABRÉGÉ DU MÉMOIRE DESCRIPTIF:

Des articles façonnés par exemple par coulée, injection ou extrusion et présentant une résistance améliorée aux agents fissurants, sont formés à partir d'une composition méthacrylique thermoplastique comprenant au moins un (co)polymère thermoplastique (A) à base majoritaire de méthacrylate de méthyle et au moins un (co)polymère réticulé (B) à base majoritaire de méthacrylate de méthyle obtenu par polymérisation en émulsion en présence d'au moins un agent de réticulation et d'au moins un agent de greffage.

**"COMPOSITION DE RÉSINE MÉTHACRYLIQUE THERMOPLASTIQUE RIGIDE
ET ARTICLES PRÉSENTANT UNE RÉSISTANCE AMÉLIORÉE AUX AGENTS
FISSURANTS, OBTENUS A PARTIR DE CETTE COMPOSITION"**

La présente invention concerne des articles façonnés obtenus à partir de résines thermoplastiques rigides de type méthacrylique et présentant une résistance améliorée aux agents fissurants.

Les applications des résines thermoplastiques méthacryliques, telles que le poly(méthacrylate de méthyle) et de nombreux copolymères de méthacrylate de méthyle sont bien connues : façonnage par coulée ou par extrusion de produits en feuilles ou plaques (matériaux de vitrage, installations d'éclairage, enseignes et appareils de publicité lumineuse), par injection ou par extrusion
10 d'articles divers, tels que des articles sanitaires (baignoires), vaisselle, pièces pour l'industrie automobile, etc.

Pour ces applications, les résines thermoplastiques rigides sont employées en raison de leurs excellentes propriétés, telles que transparence, propriétés mécaniques et aptitude au moulage. Cependant, lorsque des articles façonnés à partir de ces résines sont en contact avec certains agents, appelés "agents fissurants", comme des solvants organiques ou des diluants pour peinture, ils se fissurent ou se fendillent, de sorte que leur aspect se détériore et que leurs propriétés mécaniques sont diminuées.

Par "agents fissurants", on entend des solvants classiques pour nettoyer
20 la surface d'articles en (co)polymère du méthacrylate de méthyle ou tout produit susceptible d'entrer en contact avec la surface de ces produits lors de leur manipulation ou utilisation.

Le document EP-A-0453198 (Sumitomo Chemical Company Ltd) décrit une composition de résine méthacrylique qui présente de bonnes propriétés mécaniques, résistance à la distorsion à la chaleur et aux solvants (isopropanol). Cette composition comprend 20 à 99 % en poids d'une résine méthacrylique servant de matrice et 1 à 80 % en poids d'additif constitué par un polymère méthacrylique à structure bi-couche formée d'une couche interne (cœur) de polymère méthacrylique réticulé par un monomère polyfonctionnel (par exemple

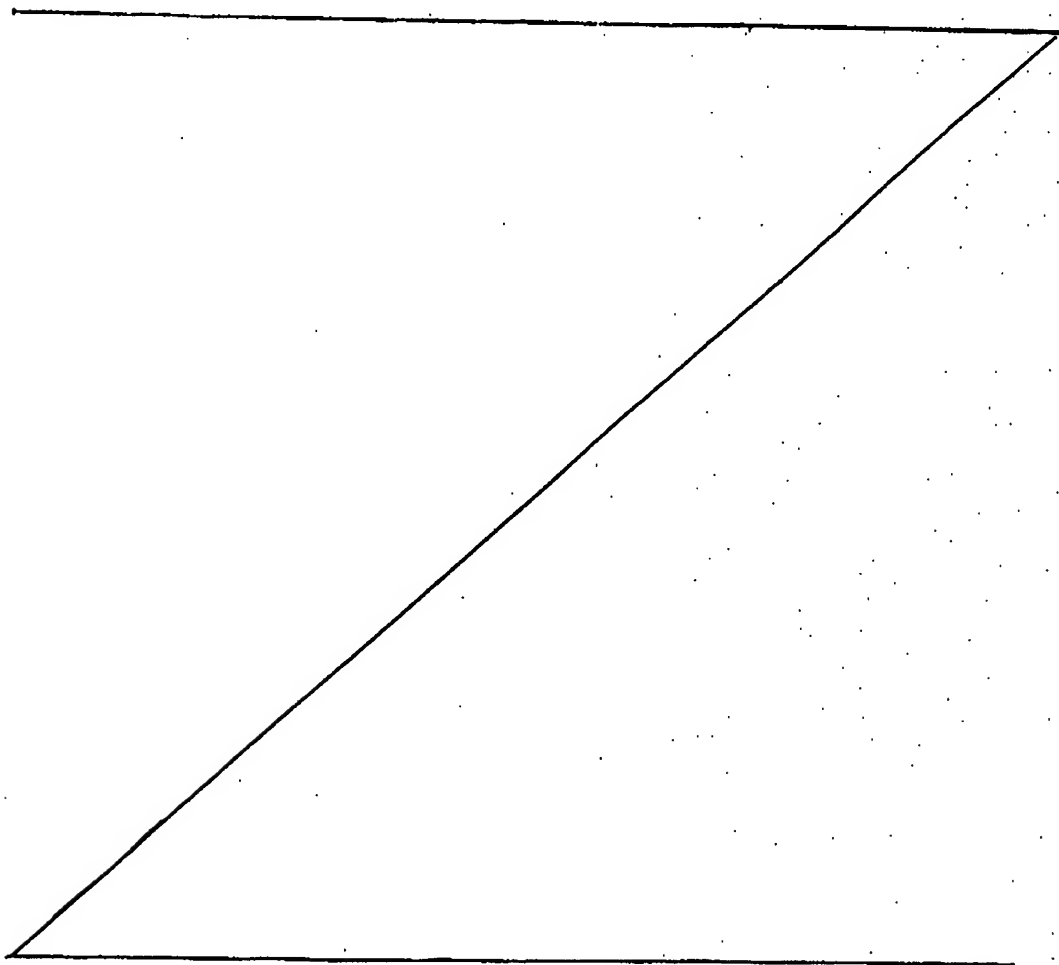
2194092

1a

diméthacrylate d'éthylène glycol ou méthacrylate d'allyle) et une couche externe (coquille) de polymère méthacrylique, ce polymère bicouche se présentant sous forme de particule dont la dimension moyenne est de 200 à 5 000 Å (20 à 500 nm).

On peut noter que, pour les faibles pourcentages d'additif, la résistance au solvant (isopropanol) est faible.

L'utilisation de quantité plus importante permet d'améliorer la résistance au solvant. Cependant, ceci entraîne notamment une augmentation du coût, peu compatible avec les intérêts d'une production. En outre, la présence de quantité



importante d'additif peut diminuer la transparence du produit final.

Dans le document EP-A-0571918 (Sumitomo Chemical Company Ltd), il est mentionné que, lorsque le polymère méthacrylique constituant le coeur est réticulé, la résistance au solvant peut être détériorée, même pour des teneurs plus élevées en additif (voir exemple comparatif C₃). Il est donc proposé de combiner une résine de méthacrylate avec un polymère méthacrylique bicouche, 10 comprenant un coeur non réticulé, essentiellement à base d'unités de méthacrylate de méthyle et ayant une masse moléculaire moyenne, mesurée à l'aide d'un viscosimètre (équivalente à la masse moléculaire moyenne en poids) de 500 000 à 5 000 000 et une coquille essentiellement à base d'unités de méthacrylate de méthyle et ayant une masse moléculaire moyenne de 50 000 à 300 000 (mesurée à l'aide d'un viscosimètre).

La Société déposante a maintenant découvert que, contrairement à cet enseignement, la résistance aux 20 solvants (ou agents fissurants) d'articles façonnés à partir de résines de type méthacrylique est nettement améliorée si ces résines comprennent une phase polymère réticulé, dans certaines conditions.

La présente invention a donc pour objet une composition thermoplastique comprenant:

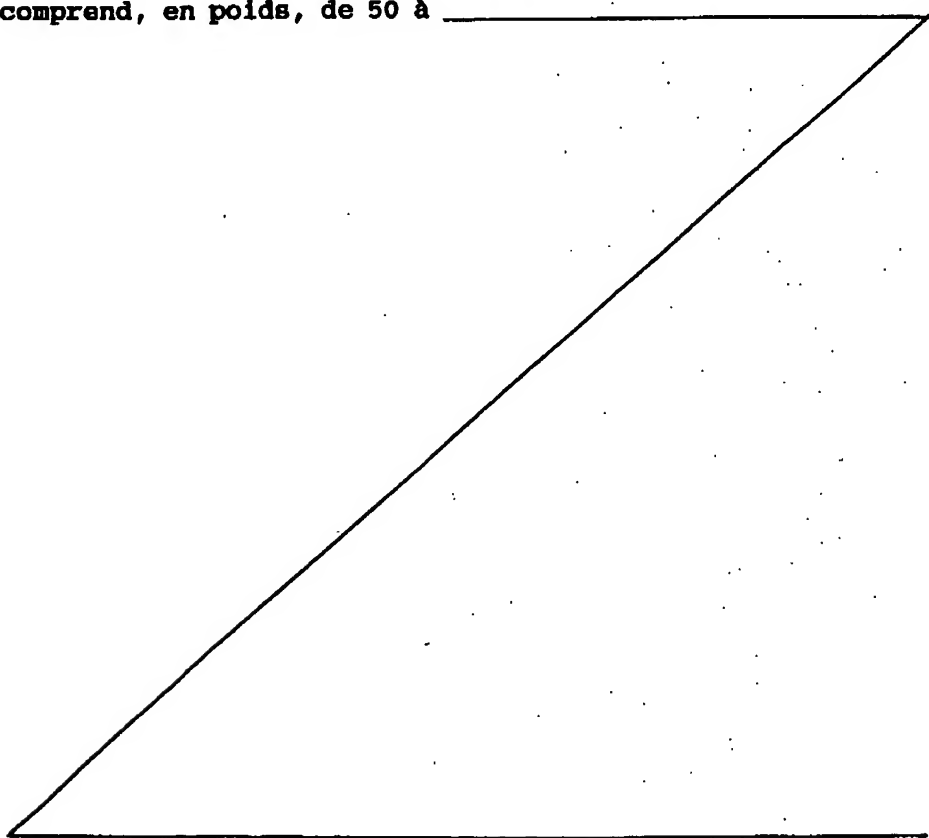
a) 50 à 99,9% en poids d'au moins un (co)polymère thermoplastique rigide (A) à base majoritaire de méthacrylate de méthyle et, éventuellement, d'au moins un monomère à insaturation éthylénique copolymérisable avec le 30 méthacrylate de méthyle, et

b) 50 à 0,1% en poids d'au moins un (co)polymère réticulé (B) obtenu par polymérisation en émulsion d'une quantité majoritaire de méthacrylate de méthyle et, éventuellement, d'au moins un monomère à insaturation éthylénique copolymérisable avec le méthacrylate de méthyle, et en présence d'au moins un agent de réticulation et d'au moins un agent de greffage,

et/ou d'au moins un polymère méthacrylique bicouche (B') constitué par ledit (co)polymère réticulé (B) associée à un (co)polymère non réticulé (C) à base majoritaire de méthacrylate de méthyle et, éventuellement, d'au moins un monomère à insaturation éthylénique copolymérisable avec le méthacrylate de méthyle, ce (co)polymère non réticulé (C) étant polymérisé en présence du (co)polymère réticulé (B). L'invention a également pour objet des articles façonnés présentant une résistance améliorée aux agents fissurants
10 obtenus à partir d'une composition thermoplastique telle que décrite ci-dessus.

Le rapport en poids du (co)polymère réticulé (B) au (co)polymère non réticulé (C) est généralement compris entre 100:00 et 20:80, de préférence entre 100:00 et 50:50 et particulièrement, entre 100:0 et 60:40.

En particulier, la composition de l'invention comprend, en poids, de 50 à _____



0,1 %, notamment de 30 à 1 % et, avantageusement de 0,5 à 10% de (B) ou (B').

Le ou les comonomères à insaturation éthylénique copolymérisables avec le méthacrylate de méthyle sont notamment choisis parmi les acrylates d'alkyle en C₁-C₈ (comme l'acrylate de n-butyle, d'éthyle, de 2-éthylhexyle et d'isobutyle), le styrène, les styrènes substitués (comme l' α -méthylstyrène, le monochlorostyrène et le tert.-butylstyrène), l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, les méthacrylates d'alkyle en C₂-C₈ (comme le méthacrylate d'isopropyle, de butyle secondaire, de tertibutyle), les acrylates et méthacrylates d'hydroxyalkyle
10 inférieur, les acrylates d'alcoxy inférieur, l'acrylate de cyanéthyle, l'acrylamide, l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, les maléimides.

Le polymère formant la matrice thermoplastique rigide (A) est avantageusement constitué par de l'homopolymère de méthacrylate de méthyle (PMMA). Il peut être aussi un (co)polymère méthacrylique, tel que défini précédemment. Ces (co)polymères peuvent aussi être associés à un additif choc usuel (par exemple un élastomère acrylique) ; ils présentent alors des propriétés de résistance au choc. Ce peut être aussi du PMMA à teneur élevée en triades syndiotactiques conférant au polymère des propriétés de tenue à la chaleur, ayant, par exemple, au moins 70% de triades syndiotactiques.

20 Le polymère thermoplastique (A), lorsqu'il se présente sous forme d'un copolymère, dérive de la polymérisation d'au moins 75 % en poids et de préférence d'au moins 80 % de méthacrylate de méthyle, le reste étant constitué par au moins un monomère à insaturation éthylénique tel que décrit précédemment.

La composition devant former les (co)polymères réticulés (B) comprend avantageusement de 50 % à 100 % en poids, de préférence de 70 % à 100 % de méthacrylate de méthyle et de 0 à 50 % en poids et, de préférence, de 0 à 30 % d'au moins un autre monomère copolymérisable à insaturation éthylénique tel que défini précédemment.

30 La composition devant former le (co)polymère réticulé comprend de 0,1 à 10 % en poids, de préférence de 0,1 à 5 % en poids, par rapport à la totalité des monomères méthacrylate de méthyle et comonomère(s) à insaturation éthylénique, d'au moins un monomère de réticulation.

Le ou les monomères de réticulation entrant dans la constitution du polymère réticulé (B) sont des monomères polyfonctionnels ayant au moins deux doubles liaisons éthyléniques. Ils sont notamment choisis parmi les polyméthacrylates et polyacrylates de polyols, comme les diméthacrylates d'alkylène-glycol, tels que le diméthacrylate d'éthylène-glycol, le diméthacrylate

de 1,3-butylène-glycol, le diméthacrylate de 1,4-butylène-glycol et le diméthacrylate de propylène-glycol, les diacrylates d'alkylène-glycol, tels que le diacrylate d'éthylène-glycol, le diacrylate de 1,3- ou de 1,4-butylène-glycol, et le triméthacrylate de triméthylolpropane ; les polyvinylbenzènes, tels que le divinyl benzène ou le trivinylbenzène ; l'acrylate et le méthacrylate de vinyle.

La composition permettant la formation du (co)polymère réticulé (B) contient, en outre, au moins un monomère de greffage qui laisse, après la polymérisation, des insaturations éthyléniques qui permettent le greffage soit du (co)polymère formé à l'étape ultérieure, c'est-à-dire le (co)polymère non réticulé
 10 (C) constituant la couche externe ou "coquille" de (B), soit du (co)polymère formant la matrice thermoplastique rigide (A). Généralement, le(s) monomère(s) de greffage représente(nt) de 0,1 à 10 % en poids, en particulier de 0,5 à 5 % en poids de la totalité des monomères méthacrylate de méthyle et comonomères à insaturation éthylénique.

Le ou les monomères de greffage sont des monomères polyfonctionnels ayant au moins deux doubles liaisons éthyléniques dont au moins une n'est pas acrylique ou méthacrylique. Ils sont choisis notamment parmi les esters copolymérisables d'allyle, de méthallyle ou de crotyle d'acides ou diacides carboxyliques à insaturation, α , β , comme les esters allylique, méthallylique et
 20 crotylique de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de l'acide maléique (mono- et di-esters), comme le maléate de diallyle, de l'acide fumarique (mono- et di-esters) et de l'acide itaconique (mono- et di-esters) ; l'éther d'allyle et de vinyle, l'éther de méthallyle et de vinyle et l'éther de crotyle et de vinyle ; le thioéther d'allyle et de vinyle, le thioéther de méthallyle et de vinyle et le thioéther de crotyle et de vinyle ; le N-allyl-, le méthallyl- ou le crotyl-maléimide ; les esters vinyliques de l'acide 3-buténoïque et de l'acide 4-penténoïque ; le cyanurate de triallyle ; les esters cycloalcényliques de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de l'acide maléique (mono- et di-esters), de l'acide fumarique (mono- et di-esters), de l'acide itaconique (mono- et di-esters), tels que l'acrylate
 30 de 2-, 3- ou 4-cyclohexényle ; les esters bicyclo-(2,2,1)-hept-5-ène-2-yls de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de l'acide maléique (mono- et di-esters), de l'acide fumarique (mono- et di-esters) et de l'acide itaconique (mono- et di-esters) ; les éthers vinyliques et les thio-éthers vinyliques des cycloalcénols et des cycloalcène-thiols, tels que l'éther de vinyle et de cyclohex-4-ène-1-yle, l'éther vinylique de bicyclo-(2,2,1)-hept-5-ène-2-ol ; et les esters vinyliques des acides cycloalcène-carboxyliques, tels que l'acide vinylcyclohex-3-ène-1-carboxylique et le bicyclo-(2,2,1)-hept-5-ène-2-carboxylate de vinyle.

Lorsque, selon un mode de réalisation de l'invention, le (co)polymère

réticulé (B), constituant alors un premier stade (ou cœur) est associé à un (co)polymère non réticulé (C), polymérisé en présence dudit (co)polymère réticulé (B) et constituant un deuxième stade (ou coquille), la composition devant former ce deuxième stade ou coquille comprend de 75 % à 100 %, de préférence de 80 à 100 % en poids de monomère méthacrylate de méthyle et de 0 à 25 %, de préférence de 0 à 20 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique copolymérisable avec le méthacrylate de méthyle tel que décrit précédemment ; elle peut comprendre, en outre, au moins un agent de transfert (ou agent limitateur) de chaîne, introduit dans une quantité allant jusqu'à 5 % en poids, notamment jusqu'à 1 % en poids, par rapport aux monomères (méthacrylate de méthyle et comonomères) utilisés pour la polymérisation de cette coquille. Ces agents de transfert sont notamment choisis parmi les mercaptans, les polymercaptans, les composés polyhalogénés, les monoterpènes di-insaturés, les diterpènes mono-insaturés et l'acide thioglycolique. On peut mentionner, plus particulièrement, le tertiododécylmercaptan, le sec.-butylmercaptan, le n-dodécylmercaptan et le terpinolène.

La masse moléculaire moyenne en poids du (co)polymère réticulé (B) n'est pas mesurable puisqu'il est réticulé et est formé de chaînes de masses moléculaires élevées liées entre elles ; celle du (co)polymère (C) constituant la coquille du (co)polymère (B), lorsqu'elle existe, est comprise entre 20 000 et 300 000, notamment entre 20 000 et 200 000.

Le (co)polymère réticulé (B) est préparé de façon connue en soi, par polymérisation en émulsion, dans un milieu aqueux, en présence d'un initiateur engendrant des radicaux libres et d'un agent émulsifiant. On l'obtient sous forme de latex.

Le diamètre moyen des particules (B) ou (B') à l'état de latex est compris de préférence entre 50 nm et 1000 nm.

L'élément (B'), formé du premier stade B (cœur) et du deuxième stade C (coquille) est obtenu de façon classique par une première étape consistant à former le polymère réticulé du premier stade comme mentionné précédemment, puis une deuxième étape consistant à ajouter le ou les monomères correspondant au polymère du deuxième stade et à le (co)polymériser pour obtenir celui-ci, cette deuxième étape de polymérisation étant effectuée en émulsion comme pour le polymère réticulé. Le produit obtenu à l'issue de ces deux étapes se présente sous forme de latex.

La proportion d'émulsifiant est, de préférence, comprise entre 0,01 et 5 % en poids, notamment comprise entre 0,1 et 3 % en poids, sur la base du poids total des monomères polymérisables chargés à chacun des stades, c'est-à-

dire méthacrylate de méthyle, comonomères, monomère(s) de réticulation et de greffage.

Parmi les agents émulsifiants, on peut citer les savons usuels, les alkyl benzène-sulfonates tels que le dodécyl-benzène-sulfonate de sodium, les alkyl-phénoxy-polyéthylène-sulfonates alcalins, les alkylsulfates de sodium comme le lauryl-sulfate de sodium, les sels d'amines à longues chaînes, des sels d'acides carboxyliques ou sulfoniques à longues chaînes comme les sels d'acide laurique.

10 Le milieu de polymérisation, pour la préparation des (co)polymères (B) et (C), contient une quantité efficace d'un initiateur convenable de polymérisation engendrant des radicaux libres, qui est activé soit par la chaleur, soit par une réaction d'oxydo-réduction (rédox). Les initiateurs préférés sont ceux qui sont solubles dans l'eau et activés thermiquement, par exemple des persulfates, comme le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$), des peroxydes, des hydroperoxydes et des composés diazoïques.

La quantité d'initiateur de radicaux libres varie en fonction des monomères, de la température et du mode d'addition, mais, en règle générale, la quantité d'initiateur varie d'environ 0,01 à 3 % en poids dans chaque stade de polymérisation sur la base du poids total de la charge des monomères.

20 Chaque polymérisation peut être conduite à des températures comprises entre 0 et 125°C, la gamme préférée allant de 30 à 95°C.

On peut isoler l'élément (B) ou (B') selon l'invention sous forme de poudre, à partir du latex le contenant, par toute technique connue de l'homme de l'art, par exemple, par coagulation ou par séchage par pulvérisation ou atomisation.

On peut former la composition selon l'invention qui comprend l'élément (B) ou (B') et la "matrice" thermoplastique rigide (A) par n'importe quel procédé connu. On peut ainsi mélanger les deux composants se présentant tous deux sous la forme d'une poudre, afin de préparer une composition de moulage. On peut aussi effectuer le mélange en mettant le (co)polymère formant l'élément (B) ou (B') en suspension dans le mélange des monomères ou dans le sirop de prépolymère devant conduire à la matrice thermoplastique rigide (A). L'élément (B) ou (B') et le polymère formant la matrice thermoplastique rigide (A) peuvent être mélangés tous deux à l'état d'émulsion, de suspension ou de solution dans un système aqueux ou non aqueux, les particules étant isolées de l'eau ou du composé organique par coagulation, séchage par pulvérisation ou par des moyens connus de séparation et on peut ensuite les traiter avec ou sans l'étape intermédiaire de séchage. Les masses coulées que l'on peut obtenir peuvent ensuite être transformées en granules et ces derniers peuvent être mis en œuvre

30

dans une extrudeuse ou un appareillage de moulage par injection.

Il est aussi possible de préparer directement la composition selon l'invention sans passer par l'étape de récupération des particules de l'élément (B) ou (B') par pulvérisation, par exemple, du latex. Pour cela, on peut utiliser le procédé décrit dans le document EP-B1-305272. Ainsi, on prépare l'élément (B) ou (B') sous forme de latex aqueux comme indiqué précédemment, puis on lui ajoute le ou les monomère(s) nécessaire(s) à la formation du polymère thermoplastique rigide A servant de matrice, puis un flocculant du latex, par exemple un sel d'ammonium quaternaire à longue chaîne, de manière à transférer
10 les particules du latex directement dans le ou les monomère(s) devant former la matrice de polymère thermoplastique rigide A. Cette dernière est alors formée par polymérisation en suspension du mélange de monomère(s) et des particules de latex.

L'invention porte sur les produits finis façonnés, par exemple, par coulée, extrusion, injection, pour obtenir des produits en feuilles ou des produits moulés de formes variées.

Lorsque la composition thermoplastique contient un (co)polymère réticulé (B) non associé à un (co)polymère non réticulé (C), elle est utilisée, de préférence, pour former des plaques coulées.

On peut naturellement incorporer dans les polymères (B) ou (B') de l'invention et les matrices A renforcées par de tels polymères, un certain nombre d'additifs usuels, selon des techniques bien connues des spécialistes, dans des proportions qui sont couramment utilisées, par exemple des stabilisants empêchant une dégradation par oxydation, par la chaleur et par la lumière ultraviolette.
20

Les stabilisants peuvent être introduits à une étape quelconque du procédé de polymérisation conduisant à la formation de la matière polymère (B) ou (B') et/ou de la matrice (A), jusqu'au dernier stade de façonnage du produit final. On préfère, cependant, incorporer les stabilisants au cours des polymérisations ou dans les latex des polymères résultant de la polymérisation.
30

Les stabilisants vis-à-vis de la dégradation par oxydation ou par la chaleur, qui peuvent être utilisés ici, comprennent par exemple des phénols ayant un empêchement stérique, des hydroquinones, des phosphites, leurs dérivés et leurs mélanges. Les stabilisants vis-à-vis de la lumière ultraviolette peuvent être, par exemple, des résorcinols substitués, salicylates, benzotriazoles, benzophénones et leurs mélanges.

D'autres substances pouvant être incorporées dans les matières polymères (B) ou (B') et matrices thermoplastiques (A) de la présente invention

comprenent des lubrifiants comme l'acide stéarique, l'alcool stéarique et l'eicosanol, des colorants comprenant des colorants organiques, comme le rouge d'antraquinone, des pigments organiques et des vernis, comme le bleu de phtalocyanine, et des pigments minéraux, comme le dioxyde de titane et le sulfure de cadmium, des charges et des diluants particuliers, comme le noir de carbone, la silice amorphe, l'amiante, les fibres de verre et le carbonate de magnésium, des plastifiants comme le phtalate de dioctyle, le phtalate de dibenzyle, le phtalate de butyl-benzyle et des huiles hydrocarbonées.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter. Dans 10 les exemples, les pourcentages sont exprimés en poids sauf indication contraire. PMMA signifie un polymère du méthacrylate de méthyle. Le polymère (A) est désigné comme étant le (co)polymère rigide et le polymère (B') comme le (co)polymère bicouche de l'invention.

Exemple 1 : Préparation d'un élément (B') de l'invention (PMMA bicouche ; cœur réticulé (B) - coquille non réticulée (C))

Dans un réacteur de 1,5 l, muni d'une agitation mécanique centrale, d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant à eau, et chauffé par l'intermédiaire d'un bain-marie, on introduit :

- 840 g d'eau distillée ;
- 20 - 4,8 g d'acide laurique ;
- 1,2 g de soude ;
- 345 g de méthacrylate de méthyle ;
- 13,8 g de diméthacrylate d'éthylène glycol ;
- 1,725 g de méthacrylate d'allyle.

On chauffe à 70°C, puis on ajoute 1,38 g de persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) dissous dans 60 g d'eau. On laisse polymériser pendant 4 heures à 70°C sous reflux. On procède ensuite à une post-cuisson pour convertir les derniers pour-cent de monomères résiduels. Pour cela, on ajoute 0,345 g de $K_2S_2O_8$ dissous dans 30 g d'eau.

30 Le taux de solide du latex à ce stade du mode opératoire est d'environ 28%.

Dans une deuxième étape, on polymérise une couche de PMMA basse masse autour du cœur réticulé. Pour ce faire, on ajoute une solution de 1,2 g d'acide laurique et de 0,3 g de soude dissous dans 75 g d'eau, puis 0,36 g de $K_2S_2O_8$ dans 60 g d'eau.

La température est toujours maintenue à 70°C. On ajoute alors, en continu, en deux heures, à l'aide d'une pompe, un mélange de 90 g de MAM et de 0,3 g de tertiododécylmercaptan.

On obtient un latex que l'on cuit encore pendant 30 minutes. Le taux de solide final théorique est de 30 %, et celui obtenu est de 28 %. Le diamètre des particules finales à l'état de latex est d'environ 430 nm (mesure effectuée au compteur Coulter). La masse moléculaire moyenne en poids de la coquille non réticulée est d'environ 30 000.

La poudre est ensuite récupérée à partir du latex par séchage par pulvérisation.

Exemple 2 : Préparation d'un élément comparatif de (B') (PMMA bicouche ; cœur non réticulé - coquille non réticulée)

10 On procède comme à l'Exemple 1, excepté que l'on n'introduit ni le diméthacrylate d'éthylène glycol ni le méthacrylate d'allyle.

Le taux de solide final théorique est de 30 %, et celui obtenu est de 29 %. Le diamètre des particules finales à l'état de latex est d'environ 400 nm (mesure effectuée au compteur Coulter).

Les masses moléculaires moyennes en poids du cœur et de la coquille des particules sont, respectivement, de 100 000 et 30 000 environ.

Exemple 3 : Obtention de granulés d'un mélange d'un PMMA rigide (A) et d'un PMMA (B') bicouche par voie mécanique ; préparation de plaques par compression à partir de ces granulés ; mesure de leurs propriétés de résistance
20 aux agents fissurants.

La poudre de PMMA bicouche (B') (obtenue à l'Exemple 1 ou à l'Exemple 2) est mélangée sur une extrudeuse RHEOCORD* à deux vis, à 250°C, dans différentes proportions avec un PMMA rigide (A), à savoir le PMMA ALTUGLAS 9E® qui présente une masse moléculaire moyenne en poids de 130 000. Le mélange extrudé est ensuite granulé.

On prépare différentes plaques de 1 mm d'épaisseur à partir des granulés ainsi obtenus.

On prépare aussi des plaques de référence à partir de granulés de PMMA rigide (A) seulement (PMMA ALTUGLAS 9E®).

30 La fabrication de ces plaques s'effectue par moulage sous presse afin d'éviter les contraintes internes. Le moulage se fait à 200°C sous 19,62 kN (2 tonnes) de pression.

La résistance à la fissuration de ces plaques soumises à une déformation sont effectuées d'après le protocole publié dans SPE Journal, Vol 18, page 667 par R.L. Bergen (Juin 1962).

La déformation critique ϵ_c (%) quantifie la résistance à la fissuration : elle définit la déformation à partir de laquelle le matériau (plaque), immergé dans un solvant (agent fissurant), développe des craquelures ou des fissures. Plus la

* marque de commerce

déformation critique est élevée, plus le matériau est résistant à l'agent fissurant.

On effectue la mesure de la déformation critique ϵ_c (%) en déformant une plaque d'un millimètre d'épaisseur sur un gabarit elliptique et en plongeant l'ensemble dans l'agent fissurant.

Les agents fissurants qui ont été utilisés ici sont soit l'isopropanol, soit l'essence 98ELF*.

10 Pour les matériaux à base de polymère de méthacrylate de méthyle, 15 minutes sont nécessaires avant d'atteindre l'équilibre. Une simple lecture de la distance qui sépare le front de craquelure ou de fissuration d'un des bords du gabarit conduit à la valeur de ϵ_c (%). Trois essais sont nécessaires pour avoir une bonne fiabilité de la mesure.

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 1 ci-après.

TABLEAU 1
Plaques obtenues par compression:

ϵ_c (%) avec	PMMA rigide seul (A)	PMMA bicouche (B') utilisé	PMMA rigide + 1 % PMMA bicouche B'	PMMA rigide + 5 % PMMA bicouche B'
Isopropanol	0,28	de l'invention (ex1)	0,41	0,43
		comparatif (ex2)	0,28	0,32
Essence 98 ELF*	1,07	de l'invention (ex1)	1,66	1,54
		comparatif (ex2)	1,09	1,39

20 **Exemple 4** : Préparation de plaques coulées par polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence de poudre de PMMA bicouche ; mesure de leurs propriétés de résistance aux agents fissurants.

On fabrique des plaques de 1 mm d'épaisseur en PMMA rigide A (essai de référence) et en PMMA rigide (A) modifié par du PMMA bicouche B' obtenu à l'exemple 1 (selon l'invention) et à l'exemple 2 (essai comparatif) en procédant comme suit :

Dans un moule constitué de deux plaques de verre parallèles séparées par un jonc périphérique en polychlorure de vinyle, on coule du méthacrylate de méthyle (MAM) (essai de référence) ou du MAM dans lequel on a dispersé la poudre de PMMA bicouche obtenue à l'exemple 1 (invention) ou à l'exemple 2, (c'est-à-dire sans agent de réticulation et sans agent de greffage - comparatif).

* marque de commerce

Les compositions MAM ou MAM + PMMA bicouche contiennent en outre 450 ppm d'azobisisobutyronitrile comme amorceur de polymérisation et 0,3 % en poids de t-dodécyl-mercaptan pour obtenir une masse moléculaire moyenne en poids de la matière polymère thermoplastique rigide A de l'ordre de 130 000.

La polymérisation des plaques est réalisée dans une étuve ventilée et chauffée à une température de 65°C pendant 4 heures, puis à une température de 115°C pendant 2 heures.

Ensuite, on retire le moule de l'étuve et on démoule la plaque.

10 Sur chacune des plaques, on conduit des mesures de résistance à la fissuration comme décrit à l'Exemple 3.

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 2 ci-après.

TABLEAU 2
Plaques coulées

ϵ_c (%) avec	PMMA rigide seul (A)	PMMA bicouche (B') utilisé	PMMA rigide + 0,5 % PMMA bicouche	PMMA rigide + 1 % PMMA bicouche	PMMA rigide + 5 % PMMA bicouche	PMMA rigide + 10 % PMMA bicouche
Isopropanol	0,28	de l'invention (ex1)	0,52	0,69	0,97	1,18
		comparatif (ex2)	0,46	0,46	0,49	0,50
Essence 98 ELF	1,07	de l'invention, (ex1)	1,61	1,92	2,11	2,52

Exemple 5 : Préparation d'un élément B' de l'invention (PMMA bicouche ; cœur réticulé - coquille non réticulée).

20 Dans un réacteur de 20 l muni d'une agitation mécanique centrale, d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant à eau, et chauffé par une double enveloppe, on introduit :

- 2 000 g d'eau distillée ;
- 55,35 g de lauryl sulfate de sodium (sous forme d'une solution à 10 %) ,
- 3 531 g de méthacrylate de méthyle ;
- 141, 23 g de diméthacrylate d'éthylène glycol ;
- 17,7 g de méthacrylate d'allyle.

On chauffe à 70°C, puis on ajoute en 5 min. 14,12 g de persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) dissous dans 85,88 g d'eau. On laisse la réaction de polymérisation s'effectuer pendant 3 heures et on procède ensuite à une post-cuisson pour convertir les derniers pour-cent de monomères résiduels (30 minutes). Pour cela, on ajoute 3,58 g de $K_2S_2O_8$ dissous dans 100 g d'eau.

Le taux de solide du latex à ce stade du mode opératoire est d'environ 29,4 %.

10 Dans une deuxième étape, on polymérise une couche de PMMA basse masse autour du cœur réticulé. Pour ce faire, on ajoute une solution de 9,21 g de lauryl sulfate de sodium dans 776 g d'eau, puis 3,68 g de $K_2S_2O_8$ dans 97 g d'eau.

La température est toujours maintenue à 70°C. On ajoute alors, en continu, en deux heures, à l'aide d'une pompe, un mélange de 921 g de MAM et de 3,07 g de tertiododécylmercaptan.

On obtient un latex que l'on cuit encore pendant 30 minutes. Le taux de solide final théorique est de 31,3 % et celui obtenu est de 31,1 %. Le diamètre des particules finales à l'état de latex est d'environ 75 nm (mesure effectuée au compteur Coulter). La masse moléculaire moyenne en poids est d'environ 32 000.

20 La poudre est ensuite récupérée à partir du latex par séchage par pulvérisation.

Exemple 6 : Obtention de granulés d'un mélange d'un PMMA rigide (A) et d'un PMMA (B') bicouche par voie mécanique ; préparation de plaques par compression à partir de ces granulés ; mesure de leurs propriétés de résistance aux agents fissurants.

La poudre de PMMA bicouche (B') obtenue à l'Exemple 5 est mélangée sur une extrudeuse RHEOCORD à deux vis, à 250°C, dans différentes proportions avec un PMMA rigide (A), à savoir le PMMA OROGLAS V825T* d'ATOHAAS, qui présente une masse moléculaire moyenne en poids de 90 000 environ. Le mélange extrudé est ensuite granulé.

30 On prépare, comme à l'Exemple 3, des plaques de 1 mm d'épaisseur à partir des granulés ainsi obtenus.

On prépare aussi, dans les mêmes conditions, des plaques de référence à partir de granulés de PMMA OROGLAS V825T (polymère rigide A).

La résistance à la fissuration de ces plaques est mesurée comme indiqué à l'Exemple 3. Les agents fissurants sont l'isopropanol, un mélange 70/30 en volume d'isopropanol et d'eau et l'éthanol.

Les résultats sont indiqués au tableau 3.

* marque de commerce

TABLEAU 3
Plaques par compression

Exemple 6	ϵ_c (%)		
	ISOPROPANOL	ISOPROPANOL/EAU (70/30 V)	ETHANOL
PMMA OROGLAS V825T seul	0,41	0,45	0,3
PMMA OROGLAS V825T + 5 % en poids de PMMA bicouche de l'Ex. 5	0,78	0,48	0,48

On peut noter, en particulier, que, avec seulement 5 % en poids d'additif bicouche (B'), la résistance au solvant (isopropanol) est très améliorée.

Exemple 7 :

On prépare, comme à l'Exemple 4, des plaques coulées par polymérisation de MAM dans lequel on a dispersé la poudre de PMMA bicouche selon l'invention obtenue à l'exemple 5. Le PMMA rigide A servant de matrice à
10 une masse moléculaire moyenne en poids d'environ 130 000.

On prépare aussi, dans les mêmes conditions, des plaques coulées de référence (PMMA rigide A seul) de masse moléculaire moyenne en poids de l'ordre de 130 000.

Les résultats des mesures de résistance à la fissuration sont indiqués au tableau 4.

TABLEAU 4
Plaques coulées

Exemple 7	ϵ_c (%)	
	ISOPROPANOL	ISOPROPANOL/EAU (70/30 V)
PMMA rigide A seul	0,28	0,23
PMMA A + 5 % en poids de PMMA bicouche de l'Ex. 5	0,84	0,63

On peut noter que les plaques, obtenues selon l'invention, qu'elles soient coulées ou obtenues par compression, présentent une résistance à la fissuration nettement améliorée par rapport à celle des plaques de référence formées de PMMA seul (PMMA de référence), même avec une quantité faible de polymère bicouche (B').

10

Exemple 8 - comparatif

a) Préparation d'un élément (B') bicouche

On opère comme à l'Exemple 5, mais la polymérisation du coeur a lieu sans agent de réticulation. Le mélange réactionnel contient 4,5 % en poids (par rapport au monomère méthacrylate de méthyle) d'agent de greffage, le méthacrylate d'allyle.

Cet exemple sert à comparer des granules préparés en présence d'agent de réticulation et d'agent de greffage (selon l'invention) avec ceux préparés avec un agent de greffage seul (utilisé en quantité analogue à celle de la totalité de l'agent de réticulation et de l'agent de greffage selon l'invention).

20

b) Préparation de plaques par compression

On prépare des plaques comme indiqué à l'Exemple 6, à partir d'un mélange de granules (5 % en poids) préparés précédemment (Ex. 8a) et 95 % en poids de PMMA OROGLAS V825T (polymère rigide A).

Les résultats des mesures de la résistance à la fissuration sont les suivants :

TABLEAU 5

ϵ_c (%)	ISOPROPANOL
PMMA OROGLAS V825T	0,41
PMMA OROGLAS V825T + 5 % PMMA bicouche de l'Ex. 8a	0,52

Si l'on compare les résultats des exemples 6 et 8, on peut noter que la résistance à la fissuration est meilleure lorsque les plaques sont préparées à partir d'une composition selon l'invention, c'est-à-dire contenant un (co)polymère réticulé préparé en présence d'un agent de réticulation et d'un agent de greffage.

REVENDEICATIONS:

1. Article façonné présentant une résistance améliorée aux agents fissurants, obtenus à partir d'une composition thermoplastique comprenant:

a) 50 à 99,9% en poids d'au moins un (co)polymère thermoplastique rigide (A) à base majoritaire de méthacrylate de méthyle et,

10 b) 50 à 0,1% en poids d'au moins un (co)polymère réticulé (B) obtenu par polymérisation en émulsion d'une quantité majoritaire de méthacrylate de méthyle, et en présence d'au moins un agent de réticulation et d'au moins un agent de greffage,

et/ou d'au moins un polymère méthacrylique bicouche (B') constitué par ledit (co)polymère réticulé (B) associé à un (co)polymère non réticulé (C) à base majoritaire de méthacrylate de méthyle, ce (co)polymère non réticulé (C) étant polymérisé en présence du (co)polymère réticulé (B).

20 2. Article façonné selon la revendication 1, caractérisé en ce que au moins un des (co)polymères (A), (B) ou (C) comprend également au moins un monomère à insaturation éthylénique copolymérisable avec le méthacrylate de méthyle.

3. Article façonné selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport en poids du (co)polymère réticulé (B) au (co)polymère non réticulé (C) est compris entre 100:0 et 20:80.

30

4. Article façonné selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport en poids du (co)polymère réticulé (B) au (co)polymère réticulé (C) est compris entre 100:0 et 50:50.

5. Article façonné selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que le monomère à

insaturation éthylénique copolymérisable avec le méthacrylate de méthyle est choisi dans le groupe constitué par les acrylates d'alkyle en C_1-C_8 , le styrène, les styrènes substitués, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, les méthacrylates d'alkyle en C_2-C_8 , les acrylates et méthacrylates d'hydroxyalkyle inférieur, les acrylates d'alcoxy inférieur, l'acrylate de cyanéthyle, l'acrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les maléimides et les mélanges de ceux-ci.

10

6. Article façonné selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polymère thermoplastique rigide (A) est constitué par un homopolymère de méthacrylate de méthyle.

7. Article façonné selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polymère thermoplastique rigide (A) est constitué par un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'au moins un monomère
20 copolymérisable à insaturation éthylénique, et comprend au moins 75% en poids de méthacrylate de méthyle.

8. Article façonné selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le polymère thermoplastique rigide (A) est constitué par un (co)polymère méthacrylique choc ou du polyméthacrylate de méthyle syndiotactique.

9. Article façonné selon l'une quelconque des
30 revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le (co)polymère réticulé (B) comprend, en poids, de 50% à 100% de méthacrylate de méthyle et de 0 à 50% d'au moins un monomère à insaturation éthylénique copolymérisable avec le méthacrylate de méthyle et, par rapport à la totalité du monomère méthacrylate de méthyle et des comonomère(s) à insaturation éthylénique, de 0,1% à 10% en poids d'au moins

un monomère de réticulation et de 0,1 à 10% en poids d'au moins un monomère de greffage.

10. Article façonné selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et 9, caractérisé en ce que le monomère de réticulation entrant dans la constitution du (co)polymère réticulé (B) est choisi dans le groupe constitué par les polyméthacrylates et polyacrylates de polyols, les polyvinylbenzènes, l'acrylate et le méthacrylate de vinyle et les mélanges de ceux-ci.

11. Article façonné selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et 9, caractérisé en ce que le monomère de greffage entrant dans la constitution du (co)polymère réticulé (B) est choisi dans le groupe constitué par les esters copolymérisables d'allyle, de méthallyle ou de crotyle d'acides ou diacides carboxyliques à insaturation, α , β ; l'éther d'allyle et de vinyle, l'éther de méthallyle et de vinyle et l'éther de crotyle et de vinyle; le thioéther d'allyle et de vinyle, le thioéther de méthallyle et de vinyle et le thioéther de crotyle et de vinyle; le N-allyl-, le méthallyl- ou le crotyl-maléimide; les esters vinyliques de l'acide 3-buténoïque et de l'acide 4-penténoïque; le cyanurate de triallyle; les esters cycloalcényliques de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de l'acide maléique, de l'acide fumarique, de l'acide itaconique; les esters bicyclo-(2,2,1)-hept-5-ène-2-yls de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de l'acide maléique, de l'acide fumarique et de l'acide itaconique; les éthers vinyliques et les thio-éthers vinyliques des cycloalcénols et des cycloalcène-thiols; les esters vinyliques des acides cycloalcène-carboxyliques; et les mélanges de ceux-ci.

12. Article façonné selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le (co)polymère non réticulé (C) comprend, en poids, de 75 à 100% de

méthacrylate de méthyle et de 0 à 25% d'au moins un monomère à insaturation éthylénique.

13. Article façonné selon la revendication 12, caractérisé en ce que le (co)polymère non réticulé (C) comporte de 0 à 5% en poids, par rapport aux monomères méthacrylate de méthyle et comonomères, d'au moins un agent de transfert de chaîne.

10 14. Article façonné selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'agent de transfert est choisi dans le groupe constitué par les mercaptans, les polymercaptans, les composés polyhalogénés, les monoterpènes, les diterpènes mono-insaturé, l'acide thioglycolique et les mélanges de ceux-ci.

15. Article façonné selon la revendication 1, caractérisé en ce que le (co)polymère non réticulé (C) a une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre
20 20 000 et 300 000.

16. Article façonné selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le diamètre moyen des particules du polymère (B) ou (B'), à l'état de latex est compris entre 50 nm et 1 000 nm.

17. Article façonné selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, comprenant en poids, de 70 à 99% de (A) et de 1 à 30% de (B) ou (B').

30

18. Article façonné selon la revendication 17, comprenant en poids de 90 à 99,5% de (A) et de 0,5% à 10% de (B) ou (B').

POWERED BY **Dialog**

Thermoplastic composition for casting, extrusion or injection moulding - comprises rigid thermoplastic- and crosslinked-methyl polymethacrylate-copolymers and optionally other ethylenic copolymerisable unsaturated monomers

Patent Assignee: ATOHAAS HOLDING CV

Inventors: HEIM P; TORDJEMAN P; TORDIEMAN P

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
FR 2743078	A1	19970704	FR 9515631	A	19951228	199734	B
EP 786494	A2	19970730	EP 96402765	A	19961217	199735	
JP 9194671	A	19970729	JP 96350438	A	19961227	199740	
CA 2194092	A	19970629	CA 2194092	A	19961227	199746	
KR 97042786	A	19970726	KR 9675658	A	19961228	199837	
MX 9606578	A1	19980101	MX 966578	A	19961218	199952	
CN 1161349	A	19971008	CN 96123963	A	19961228	200309	

Priority Applications (Number Kind Date): FR 9515631 A (19951228)

Cited Patents: No search report pub.

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
FR 2743078	A1		18	C08L-033/12	
EP 786494	A2	F	11	C08L-033/12	
Designated States (Regional): DE ES FR GB IT NL PT					
JP 9194671	A		9	C08L-033/10	
CA 2194092	A	F		C08J-007/04	
KR 97042786	A			C08L-033/12	
MX 9606578	A1			C08L-051/06	
CN 1161349	A			C08J-005/02	

Abstract:

FR 2743078 A

A thermoplastic composition comprises:

(A) rigid thermoplastic (co)polymer(s) based on a major amount of methyl methacrylate and optionally other copolymerisable unsaturated monomer(s); and

(B) crosslinked (co)polymer(s) based on a major amount of methyl methacrylate and optionally other copolymerisable unsaturated monomer(s).

USE - For fabrication of articles by casting, extrusion or injection moulding (claimed).

ADVANTAGE - The moulded products have improved resistance to cracking and crazing by agents causing stress cracking of polymethylmethacrylate such as isopropanol or petroleum spirit.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 11388454

POWERED BY **Dialog****Basic Patent (Number,Kind,Date): FR 2742660 A1 19970627****Patent Family:**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date
AT 238798	E	20030515	EP 96943156	A	19961223
AU 1198397	A1	19970717	AU 9711983	A	19961223
AU 9711983	A1	19970717	AU 9711983	A	19961223
AU 721949	B2	20000720	AU 9711983	A	19961223
BG 102555	A	19990226	BG 102555	A	19980618
BG 63770	B1	20021229	BG 102555	A	19980618
BR 9612225	A	19990713	BR 96U12225	A	19961223
CA 2194092	AA	19970629	CA 2194092	A	19961227
CA 2242224	AA	19970703	CA 2242224	A	19961223
CA 2242224	C	20040113	CA 2242224	A	19961223
CN 1207681	A	19990210	CN 96199764	A	19961223
DE 69627880	C0	20030605	DE 69627880	A	19961223
DE 69627880	T2	20040311	DE 69627880	A	19961223
DK 868184	T3	20030825	DK 9696943156	A	19961223
<u>EP 868184</u>	A1	19981007	EP 96943156	A	19961223
<u>EP 786494</u>	A2	19970730	EP 96402765	A	19961217
<u>EP 786494</u>	A3	19990526	EP 96402765	A	19961217
<u>EP 868184</u>	B1	20030502	EP 96943156	A	19961223
ES 2198505	T3	20040201	ES 96943156	EP	19961223
FR 2742660	A1	19970627	FR 9515361	A	19951222 (Basic)
FR 2743078	A1	19970704	FR 9515631	A	19951228
FR 2742660	B1	19980403	FR 9515361	A	19951222
FR 2743078	B1	19980130	FR 9515631	A	19951228
HU 9904129	AB	20000428	HU 999904129	A	19961223
IL 125047	A0	19990126	IL 125047	A	19961223
IL 125047	A1	20030529	IL 125047	A	19961223
JP 9194671	A2	19970729	JP 96350438	A	19961227
JP 2000506500	T2	20000530	JP 96523365	A	19961223
NO 9802738	A	19980821	NO 982738	A	19980612
NO 9802738	A0	19980612	NO 982738	A	19980612
NZ 324739	A	20000128	NZ 324739	A	19961223
PL 317699	A1	19970707	PL 317699	A	19961223

PL 327567	A1	19981221	PL 327567	A	19961223
PL 186621	B1	20040227	PL 327567	A	19961223
PT 868184	T	20030930	PT 96943156	A	19961223
TR 970559	A2	19970721	TR 9601064	A	19961227
US 20020182253	AA	20021205	US 998911	A	20011203
<u>US 6228395</u>	BA	20010508	US 91646	A	19981125
<u>US 6383516</u>	BA	20020507	US 757628	A	20010111
<u>US 6660296</u>	BB	20031209	US 998911	A	20011203
WO 9723219	A1	19970703	WO 96FR2040	A	19961223
ZA 9610776	A	19970630	ZA 9610776	A	19961220
EA 1700021	B1	20010827	EA 98593	A	19961223
EE 9800197	A	19981215	EE 98197	A	19961223

Priority Data:

Patent Number	Kind	Date
FR 9515361	A	19951222
WO 96FR2040	W	19961223
FR 9515631	A	19951228
US 998911	A	20011203
US 756913	B1	20010110
US 91646	A1	19981125

PATENT FAMILY:**Austria (AT)**

Patent (Number,Kind,Date): AT 238798 E 20030515

DILTIAZEMHALTIGE MIKROGRANULATE MIT VERZögERTER WIRKSTOFFABGABE

(German)

Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)

Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY
PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)

Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223

Applic (Number,Kind,Date): EP 96943156 A 19961223

Addnl Info: 00868184 20030502

IPC: * A61K-031/55; A61K-009/50

Language of Document: German

Austria (AT) - Legal Status

Number	Type	Date	Code	Text
AT 238798	R	20030515	AT REF	CORRESPONDS TO EP-PATENT (ENTSPRICHT EP-PATENT) EP 868184 P 20030502

Australia (AU)

Patent (Number,Kind,Date): AU 1198397 A1 19970717
Sustained-release microgranules containing diltiazem as the active principle (English)
Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GEGARD (FR); OURY PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223
Applic (Number,Kind,Date): AU 9711983 A 19961223
IPC: * B42D-015/10; B32B-007/12; B32B-007/06; C09J-007/02; A61K-031/55; A61K-009/50

Language of Document: English

Patent (Number,Kind,Date): AU 9711983 A1 19970717
SUSTAINED-RELEASE MICROGRANULES CONTAINING DILTIAZEM AS THE ACTIVE PRINCIPLE (English)

Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223
Applic (Number,Kind,Date): AU 9711983 A 19961223
IPC: * B42D-015/10; B32B-007/12; B32B-007/06; C09J-007/02; A61K-031/55; A61K-009/50

Language of Document: English

Patent (Number,Kind,Date): AU 721949 B2 20000720
Sustained-release microgranules containing diltiazem as the active principle (English)
Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE; LEDUC GERARD; OURY PASCAL; SUPLIE PASCAL
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223
Applic (Number,Kind,Date): AU 9711983 A 19961223
IPC: * A61K-031/55; A61K-009/50
Language of Document: English

Bulgaria (BG)

Patent (Number,Kind,Date): BG 102555 A 19990226
MICROGRANULES OF DELAYED RELEASE CONTAINING DILTHIAZEM AS ACTIVE COMPONENT (English)
Patent Assignee: DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
Priority (Number,Kind,Date): WO 96FR2040 W 19961223; FR 9515361 A 19951222
Applic (Number,Kind,Date): BG 102555 A 19980618
IPC: * A61K-031/55; A61K-009/50
Language of Document: Bulgarian

Patent (Number,Kind,Date): BG 63770 B1 20021229
MICROGRANULES OF DELAYED RELEASE CONTAINING DILTHIAZEM AS ACTIVE COMPONENT (English)

Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
Priority (Number,Kind,Date): WO 96FR2040 W 19961223; FR 9515361 A 19951222

Applic (Number,Kind,Date): BG 102555 A 19980618
Filing Details: (Date of Previous Publication) 20021229
IPC: * A61K-031/554; A61K-009/52; A61K-009/50; A61K-031/55; A61K-009/20; A61K-009/22; A61K-009/58; A61K-009/16; C07D-281/10; A61K-009/00; A61K-009/48; A61K-031/00
Language of Document: Bulgarian

Brazil (BR)

Patent (Number,Kind,Date): BR 9612225 A 19990713
Microgranulos de liberacao prolongada e capsulas gelificadas (Portugese)
Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE; LEDUC GERARD; OURY PASCAL; SUPLIE PASAL
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223
Applic (Number,Kind,Date): BR 96U12225 A 19961223
IPC: * A61K-031/55; A61K-009/50
Language of Document: Portugese

Brazil (BR) - Legal Status

Number	Type	Date	Code	Text
BR 9612225 P		20031230	BR FB36	GRANT PROCEDURE SUSPENDED ART. 36 OF LPI (EXIGENCIA ART. 36 DA LPI)

Canada (CA)

Patent (Number,Kind,Date): CA 2194092 AA 19970629
RIGID THERMOPLASTIC METHACRYLIC RESIN COMPOSITION AND ITEMS WITH AN IMPROVED RESISTANCE TO CRACKING AGENTS OBTAINED FROM THIS COMPOSITION COMPOSITION DE RESINE METHACRYLIQUE THERMOPLASTIQUE RIGIDE ET ARTICLES PRESENTANT UNE RESISTANCE AMELIOREE AUX AGENTS FISSURANTS, OBTENUS A PARTIR DE CETTE COMPOSITION (English; French)
Patent Assignee: ATOHAAS HOLDING CV (NL)
Author (Inventor): HEIM PHILIPPE (FR); TORDJEMAN PHILIPPE (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515631 A 19951228
Applic (Number,Kind,Date): CA 2194092 A 19961227
IPC: * C08J-007/04
Language of Document: French
Patent (Number,Kind,Date): CA 2242224 AA 19970703
SUSTAINED-RELEASE MICROGRANULES CONTAINING DILTIAZEM AS THE ACTIVE PRINCIPLE MICROGRANULES A LIBERATION PROLONGEE CONTENANT DU DILTIAZEM COMME PRINCIPE ACTIF (English; French)
Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)
Author (Inventor): LEDUC GERARD (FR); DEBREGEAS PATRICE (FR); SUPLIE PASCAL (FR); OURY PASCAL (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223
Applic (Number,Kind,Date): CA 2242224 A 19961223
IPC: * A61K-031/55; A61K-009/16; A61K-009/52
Language of Document: French
Patent (Number,Kind,Date): CA 2242224 C 20040113
SUSTAINED-RELEASE MICROGRANULES CONTAINING DILTIAZEM AS THE ACTIVE PRINCIPLE MICROGRANULES A LIBERATION PROLONGEE CONTENANT DU DILTIAZEM COMME PRINCIPE ACTIF (English; French)

Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); OURY PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR); LEDUC GERARD (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223
Applic (Number,Kind,Date): CA 2242224 A 19961223
IPC: * A61K-031/55; A61K-009/16; A61K-009/52
Language of Document: French

Canada (CA) - Legal Status

Number	Type	Date	Code	Text
CA 2194092	P	20030403	CA FZDE	DEAD DATE: 20001227
CA 2242224	P	19980622	CA REFW	CORRESPONDS TO PCT APPLICATION (ENTSPRICHT PCT ANMELDUNG) WO 9723219 P
CA 2242224	P	20030403	CA AFNE	NATIONAL PHASE ENTRY DATE: 19980622
CA 2242224	P	20030403	CA EEER	EXAMINATION REQUEST DATE: 19990318

China (CN)

Patent (Number,Kind,Date): CN 1207681 A 19990210
Sustained-release microgranules contg. diltiazem as active principle (English)
Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222
Applic (Number,Kind,Date): CN 96199764 A 19961223
IPC: * A61K-031/55; A61K-009/50
Language of Document: Chinese

Germany (DE)

Patent (Number,Kind,Date): DE 69627880 C0 20030605
DILTIAZEMHALTIGE MIKROGRANULATE MIT VERZOGERTER WIRKSTOFFABGABE (German)
Patent Assignee: PROD ETHIQUES ETHYPHARM HOUDAN (FR)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223
Applic (Number,Kind,Date): DE 69627880 A 19961223
IPC: * A61K-031/55; A61K-009/50
Language of Document: German
Patent (Number,Kind,Date): DE 69627880 T2 20040311
DILTIAZEMHALTIGE MIKROGRANULATE MIT VERZOGERTER WIRKSTOFFABGABE (German)
Patent Assignee: PROD ETHIQUES ETHYPHARM HOUDAN (FR)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223

Applic (Number,Kind,Date): DE 69627880 A 19961223
IPC: * A61K-031/55; A61K-009/50
Language of Document: German

Germany (DE) - Legal Status

Number	Type	Date	Code	Text
DE 69627880	P	20030605	DE REF	CORRESPONDS TO (ENTSPRICHT) EP 868184 P 20030605
DE 69627880	P	20040527	DE 8364	NO OPPOSITION DURING TERM OF OPPOSITION (EINSPRUCHSFRIST ABGELAUFEN OHNE DASS EINSPRUCH ERHOBEN WURDE)

Denmark (DK)

Patent (Number,Kind,Date): DK 868184 T3 20030825
Mikrogranula med forlangt frigivelse indeholdende diltiazem som aktivt stof (Danish)
Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY
PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223
Applic (Number,Kind,Date): DK 9696943156 A 19961223
IPC: * A61K-031/55; A61K-009/50
Language of Document: Danish

Eurasian Patent Organization (EA)

Patent (Number,Kind,Date): EA 1700021 B1 20010827
SUSTAINED-RELEASE MICROGRANULES CONTAINING DILTIAZEM AS THE ACTIVE
PRINCIPLE (English)
Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY
PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223
Applic (Number,Kind,Date): EA 98593 A 19961223
IPC: * A61K-031/554; A61K-009/50; A61P-009/00
Language of Document: Russian

Estonia (EE)

Patent (Number,Kind,Date): EE 9800197 A 19981215
Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)
Author (Inventor): PATRICE DEBREGEAS (FR); GERARD LEDUC (FR); PASCAL
OURY (FR); PASCAL SUPLIE (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223
Applic (Number,Kind,Date): EE 98197 A 19961223
IPC: * A61K-009/50; A61K-031/55

European Patent Office (EP)

Patent (Number,Kind,Date): EP 868184 A1 19981007
SUSTAINED-RELEASE MICROGRANULES CONTAINING DILTIAZEM AS THE ACTIVE

PRINCIPLE MICROGRANULES A LIBERATION PROLONGEE CONTENANT DU DILTIAZEM
COMME PRINCIPE ACTIF DILTIAZEMHALTIGE MIKROGRANULATE MIT VERZOGERTER
WIRKSTOFFABGABE (English; French; German)

Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)

Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GEGARD (FR); OURY
PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)

Priority (Number,Kind,Date): WO 96FR2040 W 19961223; FR 9515361 A 19951222

Applic (Number,Kind,Date): EP 96943156 A 19961223

Designated States: (National) AT; BE; CH; DE; DK; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; LI; LU; MC;
NL; PT; SE

IPC: * A61K-031/55; A61K-009/50

Language of Document: French

Patent (Number,Kind,Date): EP 786494 A2 19970730

Formed article with an improved resistance against stress cracking Articles faconnes
presentant une resistance amelioree aux agents fissurants Formgegenstand mit verbessertem
Widerstand gegen Spannungsrisssbildung (English; French; German)

Patent Assignee: ATOHAAS HOLDING CV (NL)

Author (Inventor): TORDIEMAN PHILIPPE (FR); HEIM PHILIPPE (FR)

Priority (Number,Kind,Date): FR 9515631 A 19951228

Applic (Number,Kind,Date): EP 96402765 A 19961217

Designated States: (National) DE; ES; FR; GB; IT; NL; PT

IPC: * C08L-033/12

Language of Document: French

Patent (Number,Kind,Date): EP 786494 A3 19990526

Formed article with an improved resistance against stress cracking Articles faconnes
presentant une resistance amelioree aux agents fissurants Formgegenstand mit verbessertem
Widerstand gegen Spannungsrisssbildung (English; French; German)

Patent Assignee: ATOHAAS HOLDING CV (NL)

Author (Inventor): TORDIEMAN PHILIPPE (FR); HEIM PHILIPPE (FR)

Priority (Number,Kind,Date): FR 9515631 A 19951228

Applic (Number,Kind,Date): EP 96402765 A 19961217

Designated States: (National) DE; ES; FR; GB; IT; NL; PT

IPC: * C08L-033/12

Language of Document: French

Patent (Number,Kind,Date): EP 868184 B1 20030502

SUSTAINED-RELEASE MICROGRANULES CONTAINING DILTIAZEM AS THE ACTIVE
PRINCIPLE MICROGRANULES A LIBERATION PROLONGEE CONTENANT DU DILTIAZEM
COMME PRINCIPE ACTIF DILTIAZEMHALTIGE MIKROGRANULATE MIT VERZOGERTER
WIRKSTOFFABGABE (English; French; German)

Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)

Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY
PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)

Priority (Number,Kind,Date): WO 96FR2040 W 19961223; FR 9515361 A 19951222

Applic (Number,Kind,Date): EP 96943156 A 19961223

Designated States: (National) AT; BE; CH; DE; DK; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; LI; LU; MC;
NL; PT; SE

IPC: * A61K-031/55; A61K-009/50

Language of Document: French

European Patent Office (EP) - Legal Status

Number	Type	Date	Code	Text
EP 786494	P	19951228	EP AA	PRIORITY (PATENT APPLICATION) (PRIORITAET (PATENTANMELDUNG)) FR 9515631 A 19951228
EP 786494	P	19961217	EP AE	EP-APPLICATION (EUROPAEISCHE ANMELDUNG) EP 96402765 A 19961217
EP 786494	P	19970730	EP AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES IN AN APPLICATION WITHOUT SEARCH REPORT: (IN EINER ANMELDUNG OHNE RECHERCHENBERICHT BENANNT VERTRAGSSTAATEN) DE ES FR GB IT NL PT
EP 786494	P	19970730	EP A2	PUBLICATION OF APPLICATION WITHOUT SEARCH REPORT (VEROEFFENTLICHUNG DER ANMELDUNG OHNE RECHERCHENBERICHT)
EP 786494	P	19970730	EP 17P	REQUEST FOR EXAMINATION FILED (PRUEFUNGSANTRAG GESTELLT) 961221
EP 786494	P	19990526	EP AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES IN A SEARCH REPORT: (IN EINEM RECHERCHENBERICHT BENANNT VERTRAGSSTAATEN) DE ES FR GB IT NL PT
EP 786494	P	19990526	EP A3	SEPARATE PUBLICATION OF THE SEARCH REPORT (ART. 93) (GESONDERTE VEROEFFENTLICHUNG DES RECHERCHENBERICHTS (ART. 93))
EP 786494	P	19990602	EP 18W	WITHDRAWN (ZURUECKGENOMMEN) 19990310
EP 868184	P	19951222	EP AA	PRIORITY (PATENT APPLICATION) (PRIORITAET (PATENTANMELDUNG)) FR 9515361 A 19951222
EP 868184	P	19961223	EP AA	PCT-APPLICATION (PCT-ANMELDUNG) WO 96FR2040 W 19961223
EP 868184	P	19961223	EP AE	EP-APPLICATION (EUROPAEISCHE ANMELDUNG) EP 96943156 A 19961223
EP 868184	P	19981007	EP AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES IN AN APPLICATION WITH SEARCH REPORT: (IN EINER ANMELDUNG BENANNT VERTRAGSSTAATEN) AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

EP 868184 P	19981007 EP A1	PUBLICATION OF APPLICATION WITH SEARCH REPORT (VEROEFFENTLICHUNG DER ANMELDUNG MIT RECHERCHENBERICHT)
EP 868184 P	19981007 EP 17P	REQUEST FOR EXAMINATION FILED (PRUEFUNGSANTRAG GESTELLT) 980713
EP 868184 P	20010711 EP 17Q	FIRST EXAMINATION REPORT (ERSTER PRUEFUNGSBESCHEID) 20010528
EP 868184 P	20030502 EP AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES MENTIONED IN A PATENT SPECIFICATION: (IN EINER PATENTSCHRIFT ANGEFUEHRTE BENANNT VERTRAGSSTAATEN) AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
EP 868184 P	20030502 EP AX	EXTENSION OF THE EUROPEAN PATENT TO (ERSTRECKUNG DES EUROPAEISCHEN PATENTS AUF) RO PAYMENT 19980713;SI PAYMENT 19980713
EP 868184 P	20030502 EP B1	PATENT SPECIFICATION (PATENTSCHRIFT)
EP 868184 P	20030502 EP REF	IN AUSTRIA REGISTERED AS: (IN AT EINGETRAGEN ALS:) AT 238798 R 20030515
EP 868184 P	20030507 GB FG4D/REG	EUROPEAN PATENT GRANTED NOT ENGLISH
EP 868184 P	20030515 CH EP/REG	ENTRY IN THE NATIONAL PHASE (EINTRITT IN DIE NATIONALE PHASE)
EP 868184 P	20030605 EP REF	CORRESPONDS TO: (ENTSPRICHT) DE 69627880 P 20030605
EP 868184 P	20030611 IE FG4D/REG	EUROPEAN PATENTS GRANTED DESIGNATING IRELAND French
EP 868184 P	20030716 EP GBT	GB: TRANSLATION OF EP PATENT FILED (GB SECTION 77(6)(A)/1977) (GB: TRANSLATION OF EP PATENT FILED (GB SECT. 77(6)(A)/1977))
EP 868184 P	20030825 DK T3/REG	TRANSLATION OF EP PATENT
EP 868184 P	20040201 ES FG2A/REG	DEFINITIVE PROTECTION (PROTECCION DEFINITIVA)
EP 868184 P	20040421 EP 26N	NO OPPOSITION FILED (KEIN EINSPRUCH EINGELEGT) DATE: 20040203

Spain (ES)

Patent (Number,Kind,Date): ES 2198505 T3 20040201
MICROGRANULOS DE LIBERACION PROLONGADA CONTENIENDO EL DILTIAZEM
COMO PRINCIPIO ACTIVO. (Spanish)
Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY
PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222
Applic (Number,Kind,Date): ES 96943156 EP 19961223
Addnl Info: 0868184 EP patent valid in AT
IPC: * A61K-031/55; A61K-009/50
Language of Document: Spanish

France (FR)

Patent (Number,Kind,Date): FR 2742660 A1 19970627
NOUVELLES FORMES DE MICROGRANULES A LIBERATION PROLONGEE
CONTENANT DU DILTIAZEM COMME PRINCIPE ACTIF (French)
Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GEGARD (FR); OURY
PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222
Applic (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222
IPC: * A61K-031/55; A61K-009/16
Language of Document: French
Patent (Number,Kind,Date): FR 2743078 A1 19970704
COMPOSITION DE RESINE METHACRYLIQUE THERMOPLASTIQUE RIGIDE ET
ARTICLES PRESENTANT UNE RESISTANCE AMELIOREE AUX AGENTS FISSURANTS,
OBTENUS A PARTIR DE CETTE COMPOSITION (French)
Patent Assignee: ATOHAAS HOLDING CV (NL)
Author (Inventor): HEIM PHILIPPE; TORDJEMAN PHILIPPE
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515631 A 19951228
Applic (Number,Kind,Date): FR 9515631 A 19951228
IPC: * C08L-033/12; C08L-051/00; C08F-265/06; C08J-005/18
Language of Document: French
Patent (Number,Kind,Date): FR 2742660 B1 19980403
NOUVELLES FORMES DE MICROGRANULES A LIBERATION PROLONGEE
CONTENANT DU DILTIAZEM COMME PRINCIPE ACTIF (French)
Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GEGARD (FR); OURY
PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222
Applic (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222
IPC: * A61K-031/55; A61K-009/16
Language of Document: French
Patent (Number,Kind,Date): FR 2743078 B1 19980130
COMPOSITION DE RESINE METHACRYLIQUE THERMOPLASTIQUE RIGIDE ET
ARTICLES PRESENTANT UNE RESISTANCE AMELIOREE AUX AGENTS FISSURANTS,
OBTENUS A PARTIR DE CETTE COMPOSITION (French)
Patent Assignee: ATOHAAS HOLDING CV (NL)
Author (Inventor): HEIM PHILIPPE; TORDJEMAN PHILIPPE
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515631 A 19951228

Applic (Number,Kind,Date): FR 9515631 A 19951228
IPC: * C08L-033/12; C08L-051/00; C08F-265/06; C08J-005/18
Language of Document: French

France (FR) - Legal Status

Number	Type	Date	Code	Text
FR 9515361	AN	19970627	FR AGA	FIRST PUBLICATION OF APPLICATION (DELIVRANCE (PREM. PUB. DEMANDE DE BREVET)) FR 2742660 A1 19970627
FR 9515361	AN	19980403	FR AGA	SECOND PUBLICATION OF PATENT (DELIVRANCE (DEUX. PUB. BREVET)) FR 2742660 B1 19980403
FR 9515361	AN	19991203	FR GC	LIEN (PLEDGE) CONSTITUTED (GAGE CONSTITUE)
FR 9515631	AN	19970704	FR AGA	FIRST PUBLICATION OF APPLICATION (DELIVRANCE (PREM. PUB. DEMANDE DE BREVET)) FR 2743078 A1 19970704
FR 9515631	AN	19980130	FR AGA	SECOND PUBLICATION OF PATENT (DELIVRANCE (DEUX. PUB. BREVET)) FR 2743078 B1 19980130
FR 9515631	AN	20001013	FR ST	LAPSED (CONSTATATION DE DECHEANCES)
FR 2742660	PN	19951222	FR AE	APPLICATION DATE (DATE DE LA DEMANDE) FR 9515361 A 19951222
FR 2743078	PN	19951228	FR AE	APPLICATION DATE (DATE DE LA DEMANDE) FR 9515631 A 19951228

Hungary (HU)

Patent (Number,Kind,Date): HU 9904129 AB 20000428
SUSTAINED-RELEASE MICROGRANULES CONTAINING DILTIAZEM AS THE ACTIVE
PRINCIPLE (English)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY
PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222
Applic (Number,Kind,Date): HU 999904129 A 19961223
IPC: * A61K-031/55; A61K-009/52; A61P-009/12
Language of Document: Hungarian

Israel (IL)

Patent (Number,Kind,Date): IL 125047 A0 19990126
Substained-release microgranules containing diltiazem as active component (English)
Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY
PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)

Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223
Applic (Number,Kind,Date): IL 125047 A 19961223
IPC: * A61K

Language of Document: English

Patent (Number,Kind,Date): IL 125047 A1 20030529

SUSTAINED-RELEASE MICROGRANULES CONTAINING DILTIAZEM AS ACTIVE COMPONENT (English)

Patent Assignee: PROD ETHIQUES ETHYPHARM SA LAB (FR)

Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223

Applic (Number,Kind,Date): IL 125047 A 19961223

IPC: * A61K-009/16; A61K-009/50; A61K-031/55; C07D-281/08

Language of Document: English

Israel (IL) - Legal Status

Number	Type	Date	Code	Text
IL 125047 P		20031123	IL FF	PATENTS GRANTED
IL 125047 P		20031210	IL KB	PATENTS RENEWED

Japan (JP)

Patent (Number,Kind,Date): JP 9194671 A2 19970729

MOLDED PRODUCT OBTAINABLE FROM RIGID THERMOPLASTIC METHACRYLIC RESIN COMPOSITION AND IMPROVED IN RESISTANCE TO CRACKING AGENT (English)

Patent Assignee: ATOHAAS HOLDING CV

Author (Inventor): FUIRIPE HAIMU; FUIRIPE TORUJIEMAN

Priority (Number,Kind,Date): FR 9515631 A 19951228

Applic (Number,Kind,Date): JP 96350438 A 19961227

IPC: * C08L-033/10; C08L-051/06

Language of Document: Japanese

Patent (Number,Kind,Date): JP 2000506500 T2 20000530

Priority (Number,Kind,Date): WO 96FR2040 W 19961223; FR 9515361 A 19951222

Applic (Number,Kind,Date): JP 96523365 A 19961223

IPC: * A61K-031/554; A61K-009/50; A61K-047/20; A61K-047/24; C07D-281/10

Language of Document: Japanese

Norway (NO)

Patent (Number,Kind,Date): NO 9802738 A 19980821

Oppfinnelse og anordning for mikrogranuler, som inneholder diltiazem som aktivt prinsipp, for vedvarende frigjoring (Numberrwegian)

Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)

Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GEGARD (FR); OURY PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)

Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223

Applic (Number,Kind,Date): NO 982738 A 19980612

IPC: * A61K

Language of Document: Norwegian

Patent (Number,Kind,Date): NO 9802738 A0 19980612

Oppfinnelse og anordning for mikrogranuler, som inneholder diltiazem som aktivt prinsipp, for vedvarende frigj. ring (Numberrwegian)

Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)

Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GUGARD (FR); OURY

PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)

Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223

Applic (Number,Kind,Date): NO 982738 A 19980612

IPC: * A61K

Language of Document: Norwegian

New Zealand (NZ)

Patent (Number,Kind,Date): NZ 324739 A 20000128

Sustained-release microgranules containing diltiazem as active principle (English)

Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES

Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE; LEDUC GERARD; OURY PASCAL; SUPLIE

PASCAL

Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223

Applic (Number,Kind,Date): NZ 324739 A 19961223

IPC: * A61K-031/55; A61K-009/50

Language of Document: English

Poland (PL)

Patent (Number,Kind,Date): PL 317699 A1 19970707

SHAPED PRODUCTS OF IMPROVED RESISTANCE TO STRESS CORROSION

CAUSING AGENTS (English)

Patent Assignee: ATOHAAS HOLDING CV (NL)

Author (Inventor): HEIM PHILIPPE (FR); TORDJEMAN PHILIPPE (FR)

Priority (Number,Kind,Date): FR 9515631 A 19951228

Applic (Number,Kind,Date): PL 317699 A 19961223

IPC: * C08F-226/00

Language of Document: Polish

Patent (Number,Kind,Date): PL 327567 A1 19981221

PROLONGED RELEASE GRANULES CONTAINING DILTIAZEM AS THEIR ACTIVE

INGREDIENT (English)

Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)

Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY

PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)

Priority (Number,Kind,Date): WO 96FR2040 W 19961223; FR 9515361 A 19951222

Applic (Number,Kind,Date): PL 327567 A 19961223

IPC: * A61K-031/55

Language of Document: Polish

Patent (Number,Kind,Date): PL 186621 B1 20040227

PROLONGED RELEASE GRANULES CONTAINING DILTIAZEM AS THEIR ACTIVE

INGREDIENT (English)

Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)

Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY

PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)

Priority (Number,Kind,Date): WO 96FR2040 W 19961223; FR 9515361 A 19951222

Applic (Number,Kind,Date): PL 327567 A 19961223

IPC: * A61K-031/55; A61K-009/50; A61P-009/12

Language of Document: Polish

Portugal (PT)

Patent (Number,Kind,Date): PT 868184 T 20030930

MICROGRANULOS DE LIBERTACAO PROLONGADA CONTENDO DILTIAZEM COMO PRINCIPIO ACTIVO (English; French; German; Portuguese)
Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222
Applic (Number,Kind,Date): PT 96943156 A 19961223
IPC: * A61K-031/55; A61K-009/50
Language of Document: Portuguese

Turkey (TR)

Patent (Number,Kind,Date): TR 970559 A2 19970721
Bukulmez bir termoplastik metakrilik recine bilesiminden elde edilen, catlatici maddelere karsi gelistirilmis bir direnc arzeden sekil verilmiş esyalar. (Turkish)
Patent Assignee: ATOHAAS HOLDING CV (NL)
Author (Inventor): HEIM PHILIPPE (FR); TORDJEMAN PHILIPPE (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515631 A 19951228
Applic (Number,Kind,Date): TR 9601064 A 19961227
IPC: * C08J
Language of Document: Turkish

United States of America (US)

Patent (Number,Kind,Date): US 20020182253 AA 20021205
Sustained-release microgranules containing diltiazem as active principle (English)
Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (US)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
Priority (Number,Kind,Date): US 998911 A 20011203; FR 9515361 A 19951222; US 756913 B1 20010110; US 91646 A1 19981125
Applic (Number,Kind,Date): US 998911 A 20011203
Addnl Info: 6228395 Patented
National Class: * 424471000; 514211070
IPC: * A61K-031/554; A61K-009/54; A61K-009/24
Language of Document: English
Patent (Number,Kind,Date): US 6228395 BA 20010508
Sustained-release microgranules containing Diltiazem as the active principle (English)
Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (US)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222; WO 96FR2040 W 19961223
Applic (Number,Kind,Date): US 91646 A 19981125
National Class: * 424458000; 424456000; 424457000; 424459000; 424497000; 424462000; 514772300; 514785000
IPC: * A61K-009/58
Language of Document: English
Patent (Number,Kind,Date): US 6383516 BA 20020507
Sustained-release microgranules containing diltiazem as active principle (English)
Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)

Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222
 Applic (Number,Kind,Date): US 757628 A 20010111
 National Class: * 424458000; 424456000; 424457000; 424459000; 424497000;
 424462000; 514772300; 514785000
 IPC: * A61K-009/58
 Language of Document: English
 Patent (Number,Kind,Date): US 6660296 BB 20031209
 Sustained-release microgranules containing diltiazem as active principle (English)
 Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR)
 Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY
 PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)
 Priority (Number,Kind,Date): US 998911 A 20011203; FR 9515361 A 19951222; US
 756913 B1 20010110; US 91646 A1 19981125
 Applic (Number,Kind,Date): US 998911 A 20011203
 National Class: * 424458000; 424456000; 424457000; 424459000; 424497000;
 424462000; 514772300; 514785000
 IPC: * A61K-009/54; A61K-009/58
 Language of Document: English

United States of America (US) - Legal Status

Number	Type	Date	Code	Text
US 6228395	P	19951222	US AA	PRIORITY (PATENT) FR 9515361 A 19951222
US 6228395	P	19961223	US AA	PCT-APPLICATION WO 96FR2040 W 19961223
US 6228395	P	19981125	US AE	APPLICATION DATA (PATENT) (APPL. DATA (PATENT)) US 91646 A 19981125
US 6228395	P	20010508	US BA	PATENT (NO PREVIOUS PRE-GRANT PUBLICATION)
US 6383516	P	19951228	US AA	PRIORITY (PATENT) FR 9515631 A 19951228
US 6383516	P	20010111	US AE	APPLICATION DATA (PATENT) (APPL. DATA (PATENT)) US 757628 A 20010111
US 6383516	P	20020507	US BA	PATENT (NO PREVIOUS PRE-GRANT PUBLICATION)
US 6383516	P	20040120	US CC	CERTIFICATE OF CORRECTION
US 20020182253	P	19951222	US AA	PRIORITY (PATENT) FR 9515361 A 19951222
US 20020182253	P	19981125	US AA	PRIORITY (CONTINUATION) US 91646 A1 19981125
US 20020182253	P	20010110	US AA	PRIORITY US 756913 B1 20010110
US 20020182253	P	20011203	US AE	APPLICATION DATA (PATENT) (APPL. DATA (PATENT)) US 998911 A 20011203

US 20020182253 P 20021205 US PATENT APPLICATION PUBLICATION (PRE-
A1A1 GRANT)

World Intellectual Property Organization, PCT (WO)

Patent (Number,Kind,Date): WO 9723219 A1 19970703

SUSTAINED-RELEASE MICROGRANULES CONTAINING DILTIAZEM AS THE ACTIVE
PRINCIPLE MICROGRANULES A LIBERATION PROLONGEE CONTENANT DU DILTIAZEM
COMME PRINCIPE ACTIF (English)

Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES (FR); DEBREGEAS
PATRICE (FR); LEDUC GERARD (FR); OURY PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)

Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE (FR); LEDUC GEGARD (FR); OURY
PASCAL (FR); SUPLIE PASCAL (FR)

Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222

Applic (Number,Kind,Date): WO 96FR2040 A 19961223

Designated States: (National) AL; AM; AT; AU; AZ; BB; BG; BR; BY; CA; CH; CN; CU; CZ;
DE; DK; EE; ES; FI; GB; GE; HU; IL; IS; JP; KE; KG; KP; KR; KZ; LK; LR; LS; LT; LU; LV; MD;
MG; MK; MN; MW; MX; NO; NZ; PL; PT; RO; RU; SD; SE; SG; SI; SK; TJ; TM; TR; TT; UA;
UG; US; UZ; VN; AM; AZ; BY; KG; KZ; MD; RU; TJ; TM (Regional) KE; LS; MW; SD; SZ; UG;
AT; BE; CH; DE; DK; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; LU; MC; NL; PT; SE; BF; BJ; CF; CG; CI; CM

Filing Details: WO 130000 With international search report; Before expiration of time limit
for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of the amendments

IPC: * A61K-031/55; A61K-009/50

Derwent WPI Acc No: ; C 97-350775

Language of Document: French

World Intellectual Property Organization, PCT (WO) - Legal Status

Number	Type	Date	Code	Text
WO 9723219 P		19951222	WO AA	PRIORITY (PATENT) FR 9515361 A 19951222
WO 9723219 P		19961223	WO AE	APPLICATION DATA (APPL. DATA) WO 96FR2040 A 19961223
WO 9723219 P		19970703	WO AK	DESIGNATED STATES CITED IN A PUBLISHED APPLICATION WITH SEARCH REPORT (DESIGNATED STATES CITED IN A PUBLISHED APPL. WITH SEARCH REPORT) AL AM AT AU AZ BB BG BR BY CA CH CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GE HU IL IS JP KE KG KP KR KZ LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK TJ TM TR TT UA UG US UZ VN AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM
WO 9723219 P		19970703	WO AL	DESIGNATED COUNTRIES FOR REGIONAL PATENTS CITED IN A PUBLISHED APPLICATION WITH SEARCH REPORT (DESIGNATED COUNTRIES FOR REGIONAL PATENTS CITED IN A PUBLISHED APPL. WITH SEARCH REPORT) KE LS MW SD SZ UG AT BE CH DE DK ES FI FR

		GB GR IE IT LU MC NL PT SE BF BJ CF CG CI CM
WO 9723219 P	19970703 WO A1	PUBLICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION WITH THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT (PUB. OF THE INTERNATIONAL APPL. WITH THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT)
WO 9723219 P	19970821 WO DFPE	REQUEST FOR PRELIMINARY EXAMINATION FILED PRIOR TO EXPIRATION OF 19TH MONTH FROM PRIORITY DATE
WO 9723219 P	19970924 WO 121	EP: PCT APP. ART. 158 (1) (EP: PCT ANM. ART. 158 (1))
WO 9723219 P	19980622 WO ENP	ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE IN: CA 2242224 AA
WO 9723219 P	19981015 DE 8642/REG	WITHDRAWAL (ZURUECKNAHME)

South Africa (ZA)

Patent (Number,Kind,Date): ZA 9610776 A 19970630
Sustained-release microgranules containing diltiazem as active principle (English)
Patent Assignee: ETHYPHARM LAB PROD ETHIQUES
Author (Inventor): DEBREGEAS PATRICE; LEDUC GERARD; SUPLIE PASCAL
Priority (Number,Kind,Date): FR 9515361 A 19951222
Applic (Number,Kind,Date): ZA 9610776 A 19961220
IPC: * A61K
Language of Document: English

INPADOC/Family and Legal Status

© 2004 European Patent Office. All rights reserved.

Dialog® File Number 345 Accession Number 14706812